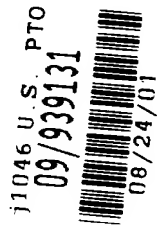


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 42 498.8

**Anmeldetag:** 30. August 2000

**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Polyasparaginsäure-Konzentrationsbestimmung  
mittels Fluorometrie

**IPC:** C 02 F, G 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Juni 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wallner

### Polyasparaginsäure-Konzentrationsbestimmung mittels Fluorometrie

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung von Konzentra-  
tionsbestimmungen von Polyasparaginsäuren und/oder ihrer Salze in wässrigen  
5 Systemen.

In der Wasserbehandlung ist die Beibehaltung eines konstanten Levels der einge-  
setzten Chemikalien von großer Bedeutung. Eine Unterdosierung eines Scale-  
Inhibitors würde gegebenenfalls in einem Kühlwasserkreislauf eine Reduktion des  
10 Wärmeübergangs durch Calciumsalzablagerungen nach sich ziehen. Die Einspeisung  
von Frischwasser macht ein Wiedereinstellen der Behandlungschemikalien auf den  
alten Wert und damit auch eine Konzentrationsbestimmung notwendig.

Die Analytik des Scale-Inhibitors wird je nach Substanz photometrisch oder titri-  
15 metrisch durchgeführt. Ökonomischer wäre ein physikalisches Verfahren, in dem ein  
Meßparameter, der linear mit der Konzentration z.B. des Scale-Inhibitors geht, online  
gemessen und durch eine Dosiereinrichtung auf einem konstanten Wert gehalten  
wird.

20 In EP-A 0 485 882 wird die Verwendung eines mit einem Fluoreszenzmarker wie  
z.B. Cumarin oder seine Derivate markierten Polymers als Scale-Inhibitor beschrie-  
ben, wobei nach Korrelation der Fluoreszenzintensität mit der Konzentration ent-  
weder automatisch oder manuell diese auf einen optimalen Wert korrigiert wird.

25 EP-A 0 475 602 beschreibt ein Verfahren zur Fluoreszenzmarkierung von Polyacryl-  
säureestern oder -amiden durch Umamidierung mit fluoreszierenden Aminen wie  
z.B. Tryptophan. In dem letzteren Fall beträgt der Einbau 76 %, wobei 15 Mol %

30 in dem Patent US-A 4 812 795 wird die Herstellung von fluoreszenzmarkierten Poly-  
meren für Anwendungen im Bereich Flockungsmittel, Papierherstellung und Erdöl-

bohrungen beschrieben. Amidhaltige Polymere wie Polyacrylamid werden dabei mit wasserlöslichen Farbstoffen wie 9-Xanthidrol in Essigsäure umgesetzt.

5 Thermische Polyasparaginsäure aus Maleinsäureanhydrid und Ammoniak wird in der jüngsten Zeit verstärkt als biologisch abbaubare Alternative für Polyacrylate in vielen Anwendungen eingesetzt. In einigen Fällen ist eine schnelle und spezifische Methode zur Konzentrationsbestimmung gesucht, wie sie etwa von fluoreszenzmarkierten Polyacrylsäuren bekannt ist.

10 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin auch für Polyasparaginsäuren (PASP) ein Verfahren zur Konzentrationsbestimmung in wässrigen Systemen zu entwickeln, das es erlaubt, die Konzentration an PASP in wässrigen Systemen permanent zu überwachen, um somit während des Betriebes von Anlagen das Auftreten unerwünschter Ablagerungen in Form anorganischer oder organischer Scales  
15 zu verhindern und dabei eine Belastung des Gewässers durch übermässigen Eintrag von PASP als Scale-Inhibitor zu verhindern. Die Überwachung des Scale-Inhibitors sollte zudem an fließenden Wasserströmen funktionieren und online gemessen werden können.

20 Die Fluorometrie ist eine weit verbreitete analytische Meßmethode, bei der eine Substanz mit einer Lichtquelle (Xenon-Lampe) angeregt und die Intensität des emittierten Fluoreszenzlichts als Funktion der Anregungs- und Emissionswellenlänge gemessen wird. Sie wird unter anderem als schnelle, kostengünstige "Vor-Ort-Analytik" eingesetzt. Für die Messung von Einträgen in Gewässer ist die Fluoreszenzspektroskopie eine anerkannte Meßmethodik. Dabei werden die zu detektie-  
25 renden Substanzen (Wirkstoffe in einer Formulierung) entweder chemisch mittels eines Markers markiert oder als Gemisch mit einem zugesetzten Fluoreszenzmarker

30 dauernhaft auf chemischer und mikrobiologischer Weise abgebaut. Die passive Belegung z. B. durch Komplexbildung und damit der passive Anteil des Wirkstoffes

kein direktes Verhältnis zum Marker. Daher müssen solche Systeme immer in höheren Konzentrationen eingesetzt werden, als eigentlich nötig wäre. Denn eine Unterdosierung eines Scale-Inhibitors würde gegebenenfalls in einem Kühlwasserkreislauf eine Reduktion des Wärmeübergangs durch Calciumablagerungen an den Übertragungsflächen nach sich ziehen.

Die thermischen Polyasparaginsäuren aus Maleinsäureanhydrid und Ammoniak werden in der jüngsten Zeit verstärkt als biologisch abbaubare Alternative für Polyacrylate in vielen Anwendungen eingesetzt. Gerade in der Wasserbehandlung soll die thermischen Polyasparaginsäuren eine nicht unwesentliche Rolle in der Komplexierung von Metallen und als Dispergiermittel einnehmen. Eine der positiven physikalischen Eigenschaften der thermischen Polyasparaginsäuren ist die Fluoreszenz. Durch sie sollte es möglich sein den eigentlichen aktiven Wirkstoff ohne Umweg zu detektieren. Lineare Abhängigkeiten der Fluoreszenzintensität von der Konzentration, dem Abbau (chemisch, physikalisch oder biologisch) oder der Belegung als Dispergiermittel oder Komplexbildner wären dabei wünschenswert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Durchführung von Konzentrationsbestimmungen von Polyasparaginsäuren in wässrigen Systemen mittels Fluorometrie.

Durch die Anwendung dieser Methode wird eine genaue Erfassung von Polyasparaginsäure Konzentrationen in wässrigen Systemen sowie eine gleichmäßige Dosierung von Produkten zur Wasserbehandlung ermöglicht. Die Anregungs- und Emissionswellenlängen von Polyasparaginsäure sind bekannt und liegen für die Excitation bei 336 nm und für die Emission bei 411 nm (siehe Fig. 1: Ex = Excitationspeak  $Ex_{(max)}$ : 336 nm; Em = Emissionspeak  $Em_{(max)}$ : 411 nm).

PASP oder deren Salze aller bekannten Hersteller. Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Analyse von PASP oder deren Salze, die nach dem

Bayer-Verfahren gemäß der Schutzrechte EP-A 0 256 366, EP-A 0 604 813, EP-A 0 612 784, EP-A 0 650 995, WO 94/03526 oder nach US-A 5 408 028, US-A 5 488 088 oder US-A 5 484 860 hergestellt werden.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet zur Konzentrationsbestimmung von PASP oder deren Salze in wässrigen Systemen, bevorzugt in Aqua dest., Leitungswasser, Flußwasser sowie in industriellen Flüssigkeitsströmen, natürlichen Abwassersystemen, industriellen Abwassersystemen wie beispielsweise Lackierabwasser, Bauwerksentwässerungssystemen und anderen Wassersystemen, wie be-  
10 spielsweise Reiniger, Dispersionen und Formulierungen mit Polyasparaginsäuren auf Wasserbasis, wo die Ablagerung von anorganischen oder organischen Scales verhindert werden soll.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet, Polyasparaginsäuren und/oder ihre  
15 Salze in wässrigen Systemen zu analysieren. Als Salze im Rahmen der vorliegenden Erfindung kommen dabei die Alkali- oder Erdkalkalisalze der PASP infrage, bevorzugt das Natriumsalz.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet, PASP-Konzentrationen über einen  
20 weiten Konzentrationsbereich im jeweiligen wässrigen System zu bestimmen. Bevorzugt wird das Verfahren im Bereich zwischen 0 bis 1000 ppm eingesetzt, insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 bis 100 ppm.

Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der PASP Konzentration in  
25 ppm in Form einer linearen Intensitätszunahme mit steigender Konzentration.

Insbesondere beim Einsatz der PASP in der industriellen Wasserbehandlung in Kühl-

Das erfindungsgemäße Verfahren zur PASP-Konzentrationsbestimmung mittels Fluormetrie ist geeignet, über einen weiten Temperaturbereich angewandt zu werden. Der bevorzugte Anwendungsbereich liegt bei Temperaturen zwischen 0 und 70°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C.

5

Technisch wäre man in der Lage zu messende Wasserströme mittels Wärmetauscher auf eine konstante Temperatur im Bereich von 20 bis 30°C, zu regeln, da die Schwankungsbreite des Signals in diesem Bereich bei lediglich 5 % liegt.

10

Fig. 3 zeigt die lineare Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzaktivität einer PASP-Lösung (10 ppm), die von 70 auf 0°C abgekühlt und anschließend wieder auf 70°C erwärmt wird, um Hysteresis-Effekte auszuschließen. Diese konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Mit zunehmender Temperatur fällt das Signal stetig monoton.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet zur Konzentrationsbestimmung von PASP in wässrigen Lösungen über einen weiten pH-Bereich hinweg, bevorzugt 0 bis 13. Üblicherweise liegt der Schwankungsbereich des pH-Wertes in Kühlwasserkreisläufen in Größenordnungen von 1,5 Einheiten im Neutralen zwischen pH 6,5 und pH 8, der von Flußwasser im Jahresmittel von ca.  $\pm 0,5$  pH-Einheiten.

20

Fig. 4 gibt die Intensität über den gesamten pH-Wert-Bereich wieder. Die Schwankungen im angegebenen Bereich liegen in der Größenordnung von 5 %.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit jedem geeigneten Fluoreszenzspektrometer betrieben werden. Für die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte PASP nach dem Bayer-Verfahren wurde die Analytik und Auswertungen an einem Fluoreszenzspektrometer des Typs AMINCO-Bowman® Series 2 (AB2) der Firma

30

Lampe (Continuous Wave). Zwei leistungsfähige Monochromatoren sorgten für eine Focusierlänge von 200 mm sowohl auf der Seite der Excitations als auch bei

der Emission für präzises Scannen und hohe Auflösung. Der Photomultiplier (PMT) wandelt das optische in ein elektrisches Signal um, welches durch die Elektronik verstärkt und ausgewertet wird.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Durchführung von Konzentrationsbestimmungen wässriger  
Lösungen von Polyasparaginsäuren und/oder ihrer Salze, dadurch gekenn-  
5 zeichnet, dass dieses mittels Fluorometrie erfolgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses in Aqua  
dest., Leitungswasser, Flußwasser, industriellen Flüssigkeitsströmen, natür-  
lichen Abwassersystemen, industriellen Abwassersystemen, Bauwerksent-  
10 wässerungssystemen und anderen Wassersystemen zur Verhinderung anor-  
ganischer oder organischer Scales angewandt wird.
3. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass  
Polyasparaginsäuren im Bereich 0 bis 1000 ppm fluorometrisch bestimmt  
15 werden.
4. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass dieses  
in einem Temperaturbereich von 0 bis 70°C angewandt wird.
- 20 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses im pH-  
Bereich von 0 bis 14 angewandt wird.



**Polyasparaginsäure-Konzentrationsbestimmung mittels Fluorometrie**

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung von Konzentrationsbestimmungen wässriger Lösungen von Polyasparaginsäure und/oder ihrer Salze.

Fig. 1

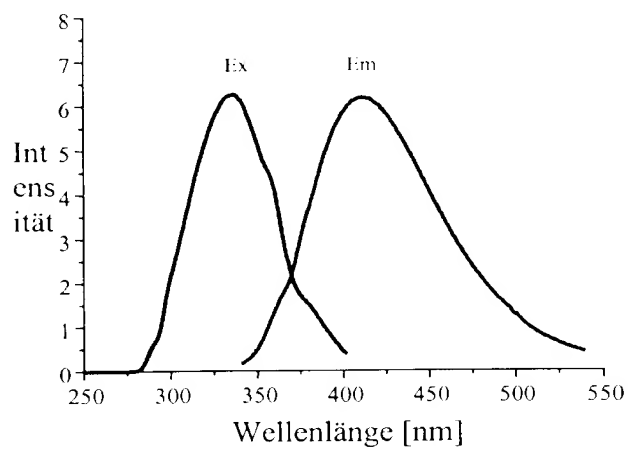


Fig. 2

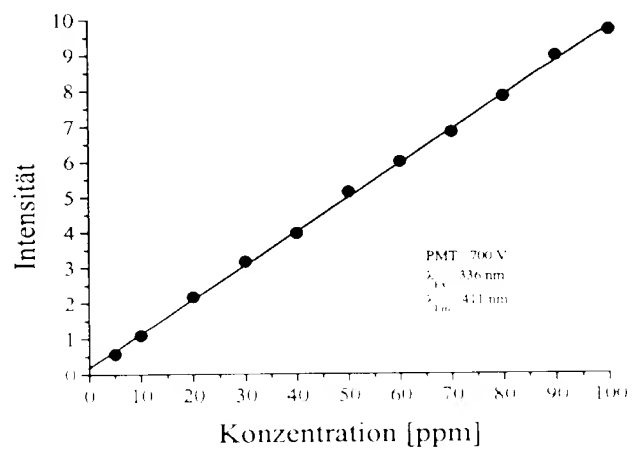


Fig. 3

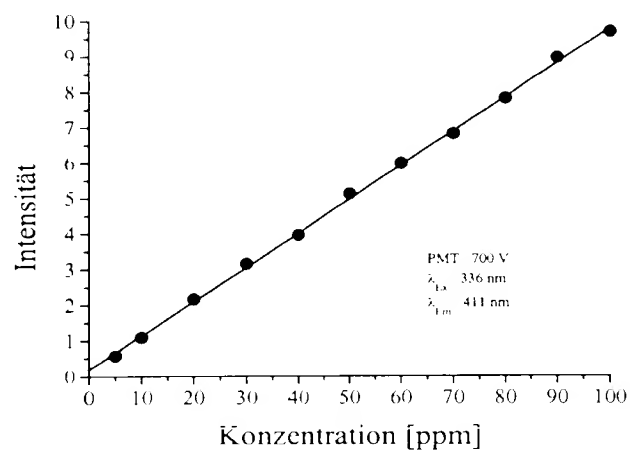


Fig. 4

